

Ядерная сверхструктура $\{1/2, 0, 1/2\}$ орторомбического кристалла манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$

© С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2003 г.)

Методом дифракции тепловых нейтронов обнаружена ядерная сверхструктура $\{1/2, 0, 1/2\}$ в кристалле орторомбического манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$. Показано, что эта сверхрешетка относится к классу структур дисторсионного типа и является прямым следствием упорядочения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} по типу 1/16 в коллинеарной ферромагнитной фазе манганита.

Работа выполнена при финансовой поддержке МПНТ РФ (контракт № 40.012.1.1.1150), программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 00-15-96581) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16425).

Информация о том, что ядерная сверхструктура с волновым вектором

$$q = (0.5, 0, 0.5)_0 \quad (1)$$

существует в кристаллах манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, содержится в работах [1,2]. В соответствии с данными дифракции нейтронов [1,2] сверхструктура (1) наблюдается в указанных манганитах в интервале $0.1 \leq x \leq 0.15$ и только в орторомбической фазе. По результатам работы [1] на рис. 1 построена картина положений сверхструктурных максимумов типа (1) на плоскости орторомбической обратной решетки a^*c^* . Темными кружками на этом рисунке обозначены основные брэгговские рефлексы, светлыми кружками отмечены сверхструктурные максимумы. По мнению авторов [1], сверхструктура (1) относится к классу структур дисторсионного типа, но происхождение ее в этой работе не обсуждалось.

В [2] предполагается, что картина рассеяния, показанная на рис. 1, является продуктом сверхструктуры с другим волновым вектором-родоначальником (очень близким по модулю к вектору (1))

$$q = (0, 1, 0)_0, \quad (2)$$

которую можно изобразить и на плоскости a^*c^* , учитывая доменную структуру кристаллов манганитов. В принципе такой случай может иметь место. Однако, например, в работе [3], в которой дифракционные эксперименты выполнялись на хорошем кристалле манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, никаких следов доменов типа b^* на плоскости обратной решетки a^*c^* обнаружено не было, а сверхструктура (1) присутствовала.

На наш взгляд, сверхструктура (1) является прямым следствием зарядового упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в кристаллической решетке орторомбического манганита. В этом случае ядерная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса на картине нейтронного рассеяния возникает из-за того, что ион

Mn^{4+} не искажает окружающий его кислородный октаэдр (поскольку не имеет орбитального момента), а ион Mn^{3+} сильно искажает кислородную ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной $d(z^2)$ -орбитали с решеткой. В рамках этой модели размеры элементарной ячейки сверхструктуры с учетом (1) и (2) должны определяться величинами $2a$, $2c$ и b (a , c , b — параметры исходной орторомбической кристаллической решетки). Нетрудно убедиться в том, что ячейка с указанными размерами включает в себя шестнадцать ионов марганца [4]. Если, например, речь идет о зарядовом упорядочении в манганите с соотношением ионов $x\text{Mn}^{4+}/(x\text{Mn}^{4+} + (1-x)\text{Mn}^{3+}) = 1/8$, то это означает, что две из шестнадцати позиций в рассматриваемой ячейке заняты ионами Mn^{4+} . Этот случай реализуется в кристалле $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [4]. В рамках такой элементарной ячейки представляется

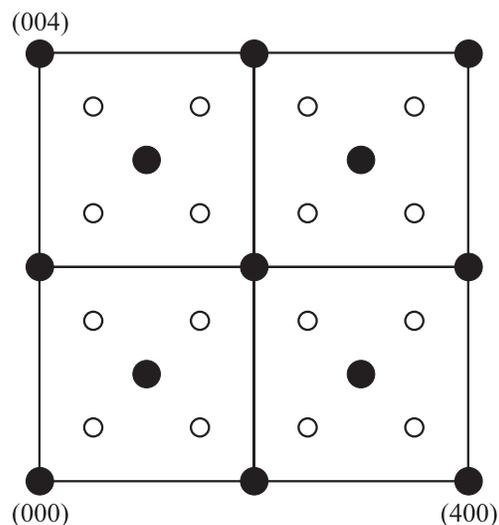


Рис. 1. Схематическое представление ядерной сверхструктуры $\{1/2, 0, 1/2\}$ на плоскости a^*c^* кристалла орторомбического манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ при 4.2 К [1].

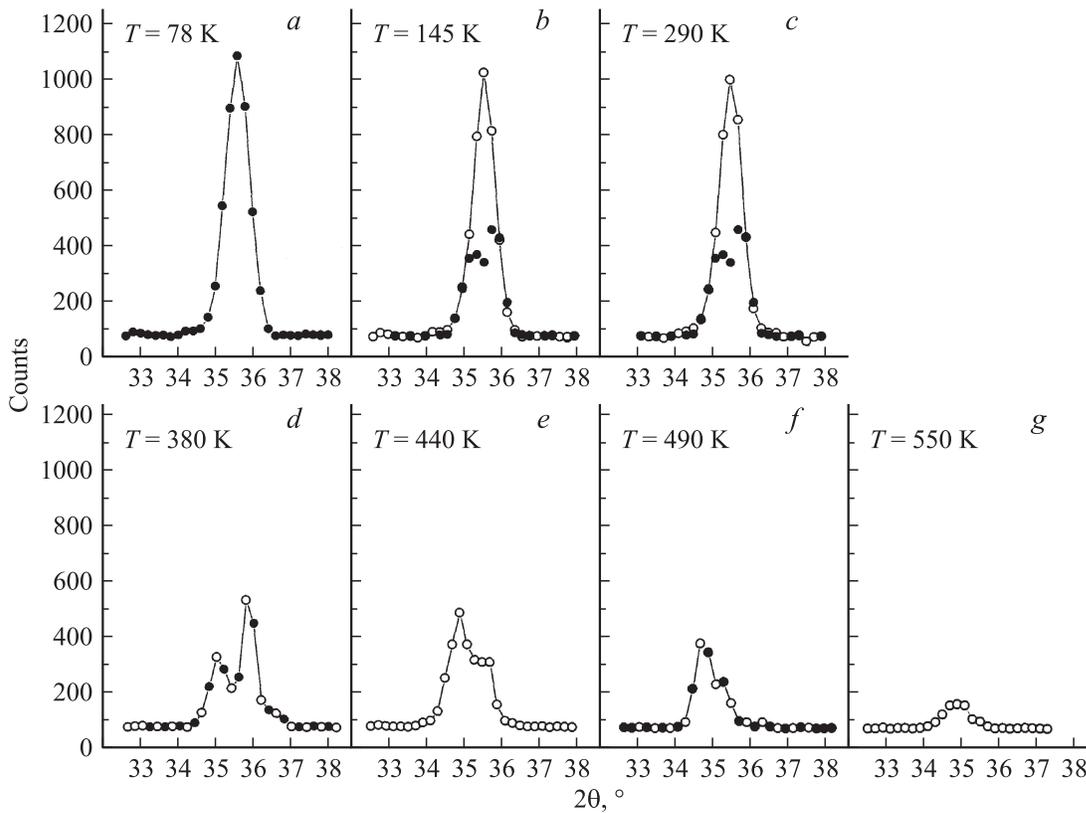


Рис. 2. Температурная зависимость эффекта рассеяния нейтронов около точки обратной решетки (1.5, 0, 1.5) на дифракционной картине кристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$.

также возможным зарядовое упорядочение, отвечающее стехиометрии 1/16. В этом случае только одна позиция из шестнадцати занята ионами Mn^{4+} . Именно с помощью предположения зарядового упорядочения по типу 1/16 удастся наиболее просто объяснить крупномасштабное фазовое расслоение спин-системы манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ [5].

Основной целью настоящей работы является проверка выдвинутой гипотезы на примере кристалла манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($0.07 \cong 1/16$). Метод дифракции нейтронов следует рассматривать в данном случае как прямой метод обнаружения и аттестации сверхрешеток типа (1).

Кристалл $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ был выращен методом плавающей зоны с радиационным нагревом в атмосфере аргона [6]. Образец имел форму цилиндра с линейными размерами $d = 4 \text{ mm}$ и $l = 10 \text{ mm}$. Манганит получился однофазным и имел при комнатной температуре орторомбическую кристаллическую структуру O' с параметрами решетки $a_0 = 5.600 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.753 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.549 \text{ \AA}$, определенными в [7] рентгенодифракционным методом.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многодетекторном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов, сформированная двойным кристаллом-монохроматором из пи-

ролитического графита и деформированного германия, составляла $\lambda = 1.567 \text{ \AA}$. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны монохроматических нейтронов позволили подавить на картине рассеяния монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей методики.

Прежде чем приступить к изложению основного вопроса данной работы, напомним необходимые параметры спин-системы манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, определенные в [5]. В работе [5] установлено, что магнитное состояние данного соединения занимает особое место в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в которой по мере роста параметра x происходит переход от антиферромагнитного (LaMnO_3 , $T_N = 139.5 \text{ K}$) к ферромагнитному упорядочению ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, $T_C = 152 \text{ K}$). Основные параметры спин-системы манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ представлены в таблице.

Основные параметры спин-системы манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$

Фаза 1 (O')				Фаза 2 (O^*)	
Объемная доля в кристалле	Угол подкоса, °	T_N , K	T_C , K	Объемная доля в кристалле	T_C , K
0.9	25	121	128	0.1	$\cong 128$

Как видно из таблицы, в данном соединении переходное состояние определяется двумя типами крупномасштабных спиновых конфигураций. Около 10% объемной доли кристалла занимают области коллинеарной ферромагнитной фазы (фаза 2) со средним линейным размером 200 Å [5], а в остальной части кристалла существует фаза с неоднородной скошенной магнитной структурой (фаза 1). Информация о спиновой конфигурации манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ в основном состоянии необходима при анализе его ядерной сверхструктуры.

Наиболее характерные картины ядерного рассеяния нейтронов кристалла манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ имеют место, на наш взгляд, на плоскости обратной решетки a^*c^* в окрестности точки $(1.5, 0, 1.5)$. В этой области дифракционной картины угол рассеяния ($2\theta \cong 35.5^\circ$) является относительно небольшим; это обеспечивает достаточное (в рамках поставленной задачи) инструментальное разрешение. Экспериментальная ситуация в широком температурном интервале (78–550 К) представлена на рис. 2. Сканирование эффектов рассеяния на дифракционной картине кристалла выполнено вдоль вектора рассеяния $\kappa = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Темными кружками на рис. 2 представлены результаты эксперимента, полученные в процессе охлаждения образца от температуры 550 К, а светлыми кружками — эффекты рассеяния, измеренные при последующем нагреве кристалла от температуры жидкого азота.

Из рис. 2 видно, что сверхструктура типа (1) существует в манганите $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$. Однако картина рассеяния получилась довольно непростой. Например, при некоторых температурах эффекты рассеяния являются составными, а в интервале $78 < T < 380$ К наблюдается температурный гистерезис величины дифракционного эффекта. Для того чтобы составить определенное мнение о происхождении сверхструктуры на рис. 2, необходим более подробный анализ картин, показанных на рис. 2, *a* и *c*.

1) Обратимся сначала к экспериментальной ситуации, представленной на рис. 2, *c* светлыми кружками. Как видно, на этой части рис. 2, полученной при температуре 290 К (т. е. выше точки Кюри T_C манганита), имеет место одиночный ядерный максимум, отвечающий индексам $(1.5, 0, 1.5)$. На рис. 3 представлена дополнительно еще одна картина рассеяния нейтронов кристаллом манганита, измеренная в том же температурном режиме. Эта нейтронограмма включает в себя три рефлекса серии (1): $(2.5, 0, 0.5)$, $(3.5, 0, 0.5)$ и $(4.5, 0, 0.5)$, зарегистрированные вдоль кристаллографического направления $[\xi, 0, 0.5]$ (рис. 1). Как видно из рис. 3, наблюдается монотонный рост интенсивностей рефлексов по мере удаления их от начала обратной решетки. Этот факт соответствует известной формуле

$$I(\kappa) \sim (\kappa \cdot \mathbf{u})^2, \quad (3)$$

где \mathbf{u} — малый вектор структурных искажений, κ — вектор рассеяния. Таким образом, наблюдаемая ядерная

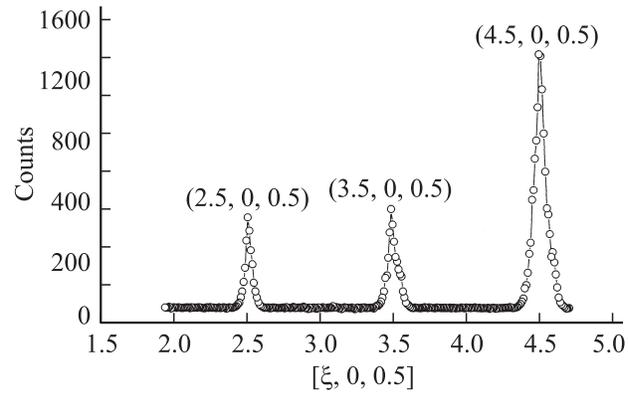


Рис. 3. Картина рассеяния нейтронов кристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, измеренная при 290 К (после предварительного охлаждения до 78 К) вдоль кристаллографического направления $[\xi, 0, 0.5]$.

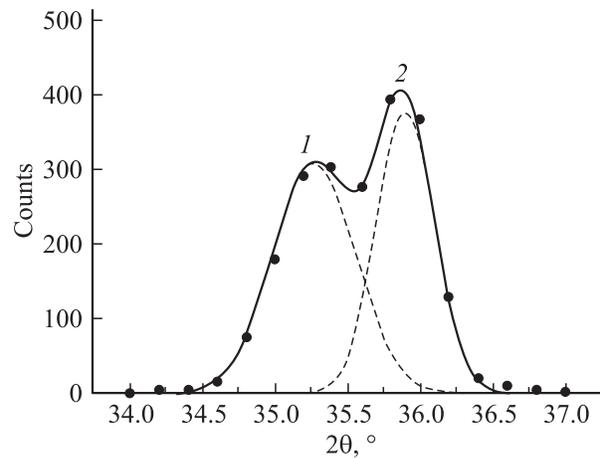


Рис. 4. Профильный анализ интенсивности эффекта рассеяния около положения $(1.5, 0, 1.5)$ на картине рассеяния нейтронов манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, измеренной при 290 К (после охлаждения от $T = 550$ К) вдоль кристаллографического направления $[101]$. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет, штриховые линии — вклады доменов 1 и 2 в интенсивность эффекта рассеяния.

сверхструктура относится к классу структур дисторсионного типа.

2) Приведем далее факты, которые свидетельствуют о том, что ядерная сверхструктура (1) в разбираемом нами случае относится не ко всему объему образца, а только к части кристалла, занятой в основном состоянии коллинеарной ферромагнитной фазой 2 (см. таблицу).

Обсудим в этой связи более подробно картину рассеяния, показанную на рис. 2, *c* темными кружками. На рис. 4 она приведена в более крупном масштабе. Штриховыми и сплошными кривыми на этом рисунке представлены результаты профильного анализа эффекта рассеяния. Как видно из рис. 4, наилучшее описание эксперимента осуществляется двумя максимумами гауссовой формы (R -фактор в этом случае составляет

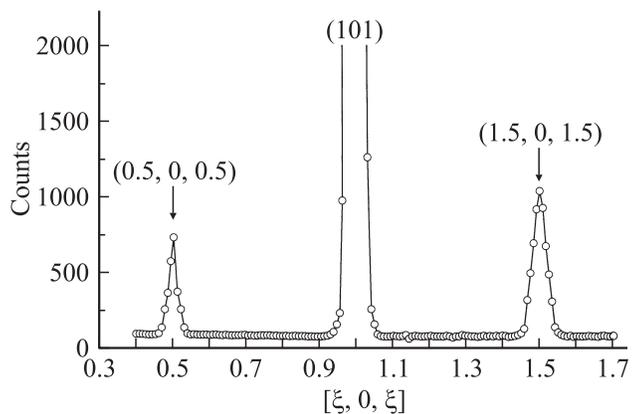


Рис. 5. Картина рассеяния нейтронов кристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ при 78 К, полученная вдоль направления [101].

около 1%). На рисунке они обозначены как 1 и 2. Легко убедиться, что наблюдаемый дифракционный дублет обусловлен эффектами доменной структуры. В самом деле, любой когерентный эффект рассеяния на дифракционной картине доменного орторомбического кристалла, измеренной вдоль [101], может состоять не более чем из двух близко расположенных друг к другу максимумов. При этом первый максимум на рис. 4 должен быть обусловлен наложением пиков $\{1.5, 0, 1.5\}$ от двух доменов: a^*c^* и c^*a^* (которые имеют одинаковые углы рассеяния), а второй максимум соответствует рефлексу (030) в рамках домена b^* . В пользу этой модели свидетельствует хорошее согласие параметров решетки, определенных из угловых положений максимумов 1 и 2 на рис. 4, с величинами a_0 , b_0 и c_0 , полученными в [7] (см. выше).

Сопоставим теперь формы и полуширины сверхструктурных рефлексов на рис. 4 и ближайших к ним основных брэгговских отражений (101) и (202). Основные брэгговские рефлексы на картине рассеяния кристалла при 78 К показаны на рис. 5. Полуширины этих рефлексов соответствуют величинам 0.52 и 0.85° (известно, что инструментальная ширина рефлексов с ростом угла рассеяния увеличивается) и существенно меньше суммарной полуширины ($\Delta(2\theta) = 1.15^\circ$) когерентного эффекта рассеяния на рис. 4.

Противоречивые на первый взгляд результаты эксперимента (рис. 4 и 5) можно объяснить следующим образом. Например, ядерная сверхструктура $(1/2, 0, 1/2)$ соответствует части кристалла, занятой доменной фазой 2, объемная доля которой в кристалле составляет $\cong 10\%$, а полуширина и форма больших по интенсивности структурных рефлексов обусловлены на картине рассеяния главным образом фазой 1, в которой домены b^* на плоскости обратной решетки a^*c^* отсутствуют. Эта физическая схема хорошо согласуется с картиной эффектов рассеяния, показанной на рис. 2, а и 5, к анализу которой мы и переходим.

На рис. 5 показана нейтронограмма кристалла, измеренная вдоль направления [101]. Эта картина рассеяния получена при температуре жидкого азота, т.е. ниже точек $T_C = 128$ К и $T_N = 121$ К манганита. Картина рассеяния включает в себя два сверхструктурных рефлекса серии (1): $(0.5, 0, 0.5)$ и $(1.5, 0, 1.5)$ (на рис. 2, а указан только один пик). Наибольший интерес представляет факт малой интенсивности максимума $(0.5, 0, 0.5)$ на рис. 5. Поясним, в чем здесь дело. Если бы структурные домены типа b^* были ориентированы в исходном кристалле равновероятно относительно трех осей перовскитного куба, то интенсивность сверхструктурного пика $(0.5, 0, 0.5)$ при наших временах экспозиции превышала бы экспериментальное значение на порядок, поскольку величина интенсивности этого сверхструктурного рефлекса формировалась бы главным образом большим антиферромагнитным вкладом — $(010)b^*$ [5].

Таким образом, относительно малые величины интенсивностей сверхструктурных рефлексов на рис. 5 свидетельствуют о том, что ядерная сверхструктура $(0.5, 0, 0.5)$ формируется не во всем объеме образца, а только в части кристалла, занятой в основном состоянии коллинеарной ферромагнитной фазой 2 (кристаллическая структура O^*). Именно в этой части кристалла при более высоких температурах манганита проявляется доменный характер сверхструктуры (рис. 4).

Определим размер областей, относящихся к фазе 2, по результатам рис. 2, а. Хорошо известно, что размер области \bar{L} можно оценить по формуле

$$\bar{L} \cong 2\pi/\Delta q, \quad (4)$$

где Δq — полуширина сверхструктурного рефлекса $(1.5, 0, 1.5)$ в пространстве волнового вектора. Для гауссовой формы пика нейтронного рассеяния полуширина Δq выражается через наблюдаемую Δq_{obs} и инструментальную Δq_{inst} с помощью известной формулы $\Delta q = (\Delta q_{\text{obs}} - \Delta q_{\text{inst}})^{1/2}$. Эффективная инструментальная полуширина максимума $(1.5, 0, 1.5)$ определяется в данном случае двумя слагаемыми: истинным инструментальным разрешением в этой области углов рассеяния и физическим уширением максимума, связанным с отклонением реальной структуры O^* от идеального куба. Параметры решетки манганита в структурном состоянии O^* взяты нами из работы [8]. В рамках сделанных приближений размер областей, упорядоченных по типу (1), составляет 150 Å. Эта величина хорошо согласуется с более точными оценками линейного размера фазы 2, полученными в работе [5].

Итак, в настоящей работе проведен подробный анализ нескольких характерных дифракционных картин, что позволяет интерпретировать данные рис. 2. Начнем с области высоких температур. Из рис. 2, g видно, что электронные корреляции типа $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ возникают в кристалле $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ при высоких температурах, когда в манганите еще отсутствует кооперативный эффект Яна-Теллера. При этом длина волны

корреляций в кристаллической решетке перовскитного куба отвечает в соответствии с экспериментом волновому вектору (1). По мере понижения температуры (рис. 2, *f, e, d, c, b*) манганит, как известно, переходит в структурное состояние типа O' и в кристаллической решетке этой фазы имеют место уже два типа электронных корреляций вдоль направления $[101]$: с большей (относительно случая перовскитного куба) длиной волны (домены типа a^*c^* и c^*a^*) и меньшей длиной волны (домены типа b^*).

Существенное изменение картины рассеяния кристалла происходит при охлаждении манганита до 78 К, т.е. ниже температур T_N и T_C , при которых имеет место крупномасштабное расслоение спин-системы (магнитный фазовый переход первого рода) [5]. Как видно из рис. 2, *a*, эффект рассеяния проявляется на дифракционной картине в виде одиночного максимума и существенно возрастает по величине. Этот результат следует рассматривать в качестве основного в данной работе, поскольку именно он свидетельствует о том, что в ферромагнитных областях кристалла с конечными линейными размерами произошла структурная перестройка типа $O' \rightarrow O^*$ вследствие зарядового упорядочения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} .

При последующем нагреве манганита (рис. 2, *b-d*) обратный структурный переход $O^* \rightarrow O'$ в рамках фазы 2 осуществляется только в области комнатной температуры. Хорошо известно, что температурный гистерезис является характерной особенностью структурных переходов первого рода, так как переходы данного класса осуществляются через систему метастабильных состояний.

В заключение сформулируем основной результат данной работы. Он состоит в том, что в орторомбическом манганите $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ обнаружена ядерная сверхструктура $\{1/2, 0, 1/2\}$. Показано, что эта сверхрешетка относится к классу структур дисторсионного типа и является прямым следствием упорядочения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} по типу $1/16$ в коллинеарной ферромагнитной фазе манганита.

Авторы признательны А.М. Балбашеву за предоставление кристалла манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ для структурных исследований.

Список литературы

- [1] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. Phys. Rev. Lett. **77**, 5, 904 (1996).
- [2] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. Leon-Guevara, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **58**, 22, 14 913 (1998).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов. ФММ **93**, 3, 506 (2002).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, Я.М. Муковский. ФТТ **45**, 1, 113 (2003).
- [5] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. ФТТ, в печати.

- [6] A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskii, S.A. Zverkov. J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
- [7] Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова, Н.И. Солин, Н.А. Виглин, И.Б. Смоляк, Н.Г. Бебенин, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.В. Костромина, А.М. Болбашев. ФТТ **44**, 10, 1827 (2002).
- [8] В.С. Гавико, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.Е. Найш, Я.М. Муковский. ФТТ **41**, 6, 1064 (1999).